

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

10262

PAT-NO: JP02001202956A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001202956 A

TITLE: ACTIVE MATERIAL FOR NICKEL ELECTRODE OF ALKALINE  
BATTERY, ALKALINE BATTERY AND INITIAL CHEMICAL  
PROCESSING  
METHOD OF ALKALINE BATTERY

PUBN-DATE: July 27, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KODAMA, MITSUHIRO	N/A
HATSUSHIRO, KAORI	N/A
CHIN, HOUYU	N/A
KUROKUZUHARA, MINORU	N/A
WATADA, MASAHARU	N/A
OSHITANI, MASAHIKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YUASA CORP	N/A

APPL-NO: JP2000174401

APPL-DATE: June 9, 2000

INT-CL (IPC): H01M004/52, H01M002/16 , H01M004/24 , H01M004/32 ,  
H01M004/62  
, H01M010/30

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an active material for nickel electrode of alkaline battery, having high rate of discharge characteristics and high charging efficiency, even when the battery temperature is high.

SOLUTION: This active material for the nickel electrode of alkaline battery comprises a first component of nickel hydroxide family and a second component containing one kind of element selected from among the element group of scandium, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, lutetium, hafnium, tantalum, tungsten, rhenium, osmium, iridium, platinum, gold and mercury. The second component, in general contains a 0.5 to 20 wt. parts for the first component of 100.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

All 43  
OX states

103(a)  
obvious to use  
43 OX state  
material

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-202956

(P2001-202956A)

(43) 公開日 平成13年7月27日(2001.7.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 4/52		H 0 1 M 4/52	5 H 0 2 1
2/16		2/16	P 5 H 0 2 8
4/24		4/24	J 5 H 0 5 0
4/32		4/32	
4/62		4/62	C
審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-174401(P2000-174401)

(22) 出願日 平成12年6月9日(2000.6.9)

(31) 優先権主張番号 特願平11-314501

(32) 優先日 平成11年11月5日(1999.11.5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-317641

(32) 優先日 平成11年11月9日(1999.11.9)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号

(72) 発明者 児玉 充浩

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株

式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 初代 香織

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株

式会社ユアサコーポレーション内

(74) 代理人 100099841

弁理士 市川 恒彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質、アルカリ蓄電池およびアルカリ蓄電池の初期化成処理方法

(57) 【要約】

【課題】 電池温度が高温の場合であっても、高率放電特性を維持しつつ、高い充電効率を達成できるアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質を実現する。

【解決手段】 アルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質は、水酸化ニッケル系の第1成分と、スカンジウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、ルテチウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金および水銀からなる元素群から選択された元素を1種含む第2成分とを含んでいる。第2成分は、第1成分100重量部に対し、通常、0.5～20重量部含まれている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水酸化ニッケル系の第1成分と、スカンジウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユウロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、ルテチウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金および水銀からなる元素群から選択された元素を1種含む第2成分と、を含むアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質。

【請求項2】前記第1成分は、水酸化ニッケルおよびニッケル元素以外の異種元素が固溶された水酸化ニッケルのうちの少なくとも1種と、金属コバルトおよびコバルト化合物のうちの少なくとも1種とを含む混合物である、請求項1に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質。

【請求項3】前記第1成分は、水酸化ニッケル粒子をコバルト化合物により被覆した粒子の群、およびニッケル元素以外の異種元素が固溶された水酸化ニッケル粒子をコバルト化合物により被覆した粒子の群のうちの少なくとも1種からなる粒子群である、請求項1に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質。

【請求項4】前記コバルト化合物は、一酸化コバルト、2価の $\alpha$ 型水酸化コバルト、2価の $\beta$ 型水酸化コバルトおよび2価を超える高次コバルトの化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項3に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質。

【請求項5】前記第2成分は、前記元素群から選択された前記元素の化合物である、請求項1、2、3または4に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質。

【請求項6】前記元素群から選択された前記元素がホルミウム、エルビウム、ツリウムおよびルテチウムからなる群から選ばれた金属元素である、請求項1、2、3、4または5に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質。

【請求項7】前記第1成分100重量部に対し、前記第2成分を0.5～20重量部含んでいる、請求項1、2、3、4、5または6に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質。

【請求項8】水酸化ニッケル系の第1成分と、スカンジウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユウロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、ルテチウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金および水銀からなる元素群から選択された元素を1種含む第2成分とを含む活物質を備えた正極と、水素吸蔵合金を活物質とする負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、前記正極、前記負極および前記セパレータを収容するケ

ースと、

前記ケース内に配置された電解液と、を備えたアルカリ蓄電池。

【請求項9】前記セパレータは、ポリオレフィン樹脂系の微細繊維を用いて形成されかつ親水性を有する不織布である、請求項8に記載のアルカリ蓄電池。

【請求項10】初期化成処理時において、電池温度が40～80℃に設定されている、請求項8または9に記載のアルカリ蓄電池。

10 【請求項11】水酸化ニッケル系の第1成分並びにスカンジウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユウロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、ルテチウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金および水銀からなる元素群から選択された元素を1種含む第2成分を含む活物質を備えた正極と、水素吸蔵合金を活物質とする負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、前記正極、前記負極および前記セパレータを収容するケースと、前記ケース内に配置された電解液とを備えたアルカリ蓄電池を、40～80℃の電池温度に設定して充電する工程を含む、アルカリ蓄電池の初期化成処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活物質、蓄電池および蓄電池の初期化成処理方法、特に、アルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質、当該活物質を用いたアルカリ蓄電池およびそのようなアルカリ蓄電池の初期化成処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】携帯電話、小型電動工具および小型パーソナルコンピュータ等の携帯用電子機器類用の動力源として、アルカリ蓄電池の一種であるニッケル水素蓄電池が利用されつつある。ニッケル水素蓄電池は、通常、正極側に水酸化ニッケル系材料を、また、負極側に水素吸蔵合金をそれぞれ活物質として用いたものであり、高エネルギー密度を達成できる点で優れているが、最近ではそれに加えて高率放電特性の改良がなされ、電気およびガソリンの両方をエネルギー源として利用するハイブリッド自動車や電気自動車等の高出力用途の動力源としても注目されるに至っている。

【0003】上述のようなニッケル水素蓄電池は、常温付近で用いられた場合、電解液の分解により酸素が発生する電位（酸素発生電位）と、正極活物質である水酸化ニッケルからオキシ水酸化ニッケルへの酸化反応が起こる電位（酸化反応電位）との差が大きいため、一般に高い充電効率を期待することができるが、充放電時の発熱等により温度上昇すると、この電位差が小さくなり、充電効率が低下する傾向にある。このため、ニッケル水素

蓄電池は、放熱性を高めた温度上昇しにくい環境で用いられるのが好ましいが、通常は携帯電子機器類内や自動車内などの放熱しにくい狭小な空間内に配置されて用いられる場合が多いため、温度上昇が避けられず、充電効率を高く維持するのが困難な場合が多い。

【0004】そこで、ニッケル水素蓄電池については、高温下における充電効率の低下を抑制するための改良が種々検討されている。例えば、特開平3-78965号公報には、正極において、水酸化ニッケルを構成するニッケル元素の一部を周期律の第Ⅱ族元素、コバルトまたはこれらの両者で置換することにより、酸素発生電位を貴にシフトさせたり、或いは水酸化ニッケルの酸化反応電位を卑にシフトさせたりし、これによって高温下であっても酸化反応電位と酸素発生電位との差が大きくなるよう設定したものが開示されている。また、特開平7-45281号公報には、ニッケル水素蓄電池において通常用いられるアルカリ電解液である水酸化カリウム電解液に水酸化リチウムを添加し、これにより酸素発生電位を貴にシフトさせる構成が開示されている。しかし、これらの公報に開示された充電効率の改良手段は、高温下における充電効率をある程度改善できるものの、その効果は必ずしも満足できるものではない。

【0005】そこで、高温特性が著しく改善されたアルカリ蓄電池として、例えば、特開平9-92279号公報には、正極のニッケル水酸化物に対してイッテルビウムまたはイッテルビウム化合物（例えば $Yb_2O_3$ などの酸化物）を添加したものが開示されている。また、特開平5-28992号公報には、同様に正極のニッケル水酸化物に対してイットリウムまたはイットリウム化合物（例えば $Y_2O_3$ や $Y(OH)_3$ など）を添加したものが開示されている。これらのアルカリ蓄電池は、正極において、充電時の酸素発生電位が貴側にシフトする結果、当該電位と酸化反応電位との差が大きくなり易く、高温下における充電効率を高めることができるのであるが、イッテルビウム、イッテルビウム化合物、イットリウムまたはイットリウム化合物はニッケル水酸化物中に通常は分散し難いため、初期から十分な充電効率を得るのが困難であり、また、これらの元素および化合物は正極における導電性ネットワークの形成を妨げる場合があるので、高率放電特性を維持するのが困難である。

【0006】本発明の目的は、電池温度が高温の場合であっても、高率放電特性を維持しつつ、高い充電効率を達成できるアルカリ蓄電池を実現することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係るアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質は、水酸化ニッケル系の第1成分と、スカンジウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、ルテチウム、ハフニ

ウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金および水銀からなる元素群から選択された元素を1種含む第2成分とを含んでいる。

【0008】ここで、第1成分の一態様は、例えば、水酸化ニッケルおよびニッケル元素以外の異種元素が固溶された水酸化ニッケルのうちの少なくとも1種と、金属コバルトおよびコバルト酸化物のうちの少なくとも1種とを含む混合物である。

【0009】また、第1成分の他の態様は、例えば、水酸化ニッケル粒子をコバルト化合物により被覆した粒子の群、およびニッケル元素以外の異種元素が固溶された水酸化ニッケル粒子をコバルト化合物により被覆した粒子の群のうちの少なくとも1種からなる粒子群である。ここで、コバルト化合物は、例えば、一酸化コバルト、2価の $\alpha$ 型水酸化コバルト、2価の $\beta$ 型水酸化コバルトおよび2価を超える高次コバルトの化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種である。

【0010】一方、第2成分は、例えば、上述の元素群から選択された元素の化合物である。なお、第2成分において、上述の元素群から選択された元素は、例えば、ホルミウム、エルビウム、ツリウムおよびルテチウムからなる群から選ばれた金属元素が好ましい。

【0011】上述のような本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質は、例えば、第1成分100重量部に対し、第2成分を0.5~20重量部含んでいる。

【0012】本発明に係るアルカリ蓄電池は、水酸化ニッケル系の第1成分と、スカンジウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、ルテチウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金および水銀からなる元素群から選択された元素を1種含む第2成分とを含む活物質を備えた正極、水素吸蔵合金を活物質とする負極、正極と負極との間に配置されたセパレータ、正極、負極およびセパレータを収容するケース、並びにケース内に配置された電解液を備えている。

【0013】ここで、セパレータは、例えば、ポリオレフィン樹脂系の微細繊維を用いて形成されかつ親水性を有する不織布である。

【0014】本発明のアルカリ蓄電池は、通常、初期化成処理時において、電池温度が40~80℃に設定されている。

【0015】また、本発明に係るアルカリ蓄電池の初期化成処理方法は、水酸化ニッケル系の第1成分並びにスカンジウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、ルテチウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウ

ム、白金、金および水銀からなる元素群から選択された元素を1種含む第2成分を含む活物質を備えた正極と、水素吸蔵合金を活物質とする負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、正極、負極およびセパレータを収容するケースと、ケース内に配置された電解液とを備えたアルカリ蓄電池を、40〜80℃の電池温度に設定して充電する工程を含んでいる。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質は、水酸化ニッケル系の第1成分と、一定の元素群から選択された元素を1種含む第2成分とを含んでいる。

【0017】本発明で用いられる第1成分、すなわち、水酸化ニッケル系の成分は、水酸化ニッケルを主成分とする、ニッケル水素蓄電池等のアルカリ蓄電池に通常用いられている粒子の群であり、その種類が特に限定されるものではない。ここで、主成分である水酸化ニッケルとしては、水酸化ニッケルそのものや、高温下での充電効率をより高めることを目的として、水酸化ニッケルの結晶格子中にニッケル以外（すなわち、水酸化ニッケルの構成元素以外）の異種元素が固溶された水酸化ニッケルを用いることができる（以下、これらの水酸化ニッケルを総称して、単に「水酸化ニッケル」という場合がある）。

【0018】水酸化ニッケルに固溶される異種元素としては、例えば、亜鉛やコバルトを挙げることができる。このような異種元素は、単体（金属）として水酸化ニッケルの結晶格子中に固溶されていてもよく、水酸化物や酸化物などの化合物として水酸化ニッケルの結晶格子中に固溶されていてもよい。また、異種元素は、2種以上のものが同時に固溶されていてもよい。さらに、水酸化ニッケルの結晶格子中におけるこのような異種元素の含有量は、通常、異種元素としての重量換算で、水酸化ニッケルの重量に対して少なくとも2重量部以上に設定されているのが好ましい。

【0019】また、水酸化ニッケル系の成分としては、水酸化ニッケルに導電性を付与してその利用率を高めることを目的として、上述のような水酸化ニッケルからなる主成分に対し、コバルト系の副成分を混合したものが用いられてもよい。ここで用いられるコバルト系の副成分としては、通常、金属コバルトやコバルト酸化物（例えば一酸化コバルト）の粒子状物（粉状物）を例示することができる。これらは適宜併用されてもよい。このような水酸化ニッケル系の成分、すなわち第1成分は、後述する第2成分を混合した後であっても導電性を高めるための導電性ネットワークが形成され易く、高温時における充電効率および高率放電特性が良好な活物質を達成し易くなる。

【0020】さらに、水酸化ニッケル系の成分としては、水酸化ニッケルの粒子の表面に導電性を付与して活

物質における導電性ネットワークが形成され易くし、同時に電池の充放電サイクルの繰り返しにより水酸化ニッケルが膨潤して電池寿命が短縮されるのを防止するために、水酸化ニッケルの粒子または異種元素が固溶された水酸化ニッケルの粒子の表面をコバルト化合物により被覆したものが用いられてもよい。また、これらを適宜混合したものが用いられてもよい。ここで用いられるコバルト化合物は、活物質として用いられる水酸化ニッケルの粒子を上述の目的で被覆するために通常用いられているものであれば特に限定されるものではないが、好ましくは一酸化コバルト、2価の $\alpha$ 型水酸化コバルト、2価の $\beta$ 型水酸化コバルトおよび2価を超える高次コバルトの化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種である。このような水酸化ニッケル系の成分、すなわち第1成分は、後述する第2成分を混合した後であっても導電性を高めるための導電性ネットワークが形成され易く、高温時における充電効率および高率放電特性が良好なアルカリ蓄電池を達成し易くなる。

【0021】一方、本発明で用いられる第2成分は、一定の元素、すなわち、スカンジウム（Sc）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、プロメチウム（Pm）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、ルテチウム（Lu）、ハフニウム（Hf）、タンタル（Ta）、タングステン（W）、レニウム（Re）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、白金（Pt）、金（Au）および水銀（Hg）の元素群から選択された1種の元素を含むものである。

【0022】本発明で用いられる第2成分において、上述の元素群から選択された元素の含有形態は特に限定されるものではない。すなわち、第2成分には、上述の元素群から選択された元素が、単体または化合物の形態で含まれていればよい。ここで、元素の化合物としては、例えば、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物および炭酸化物を挙げることができる。また、当該元素の化合物は、同じ元素の2種以上の化合物が混合されたものであってもよい。なお、元素の化合物として好ましいものは、酸化物および水酸化物のうちの1種である。

【0023】本発明で用いられる第2成分として好ましいものは、上述の元素群のうち、Ho、Er、TmおよびLuからなる群（以下、特定元素群という場合がある）、より好ましくはEr、TmおよびLuからなる群から選ばれた金属元素の単体、または当該金属元素の化合物である。これらの元素、特に、それらの酸化物を含む第2成分を用いた活物質を備えたニッケル電極は、図1に示すように、40℃および60℃のいずれの温度においても他の元素に比べて酸素発生電位と水酸化ニッケルの酸化反応電位との差が大きい。これは、このような

元素を含む本発明の活物質が酸素発生電位をより貴側にシフトさせるためであり、これによりアルカリ蓄電池の充電末期に発生する競争反応である水の酸化分解を抑制することができ、その結果、高温時におけるアルカリ蓄電池の充電効率をより効果的に高めることができる。

【0024】上述のような第1成分および第2成分を含む本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質において、第1成分と第2成分との配合割合は、通常、第1成分100重量部に対し、第2成分を0.5～20重量部に設定するのが好ましく、2～5重量部に設定するのがより好ましい。第2成分の配合割合が0.5重量部未満の場合は、アルカリ蓄電池において、酸素発生電位を貴にシフトさせる効果が低下する場合があります、高温時におけるアルカリ蓄電池の充電効率を高めるのが困難になるおそれがある。逆に、第2成分の配合割合が20重量部を超える場合は、活物質の第1成分において導電性ネットワークの形成が阻害される可能性があり、その結果、アルカリ蓄電池の高率放電特性が低下するおそれがある。また、第2成分は、活物質において充放電に直接関与する成分ではないため、その配合割合が増加するに従って相対的に第1成分の配合割合が低下することになり、結果的に第1成分の絶対量が減少してアルカリ蓄電池のエネルギー密度を低下させるおそれもある。

【0025】本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質は、上述の第1成分と第2成分とを別個に用意し、第1成分に対し、好ましくは上述の所定の割合で第2成分を添加して均一に混合すると調製することができる。このようにして調製された活物質は、通常、カルボキシメチルセルロース等の結着剤と混合してペースト状に調製され、このペーストをニッケル製の多孔質基板に塗布すると、アルカリ蓄電池用の正極を構成することができる。

【0026】本発明に係るアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質は、上述の第1成分に対して上述のような第2成分を添加して混合したものであるため、それを用いたアルカリ蓄電池において、酸素発生電位を貴にシフトさせることができ、その結果、当該酸素発生電位と第1成分である水酸化ニッケル系成分側の酸化反応電位との差を大きく設定することができる。この結果、本発明のニッケル電極活物質を用いたアルカリ蓄電池は、高温時においても充電効率が低下しにくく、高い充電効率を維持し得る。なお、本発明の活物質において、第2成分は、第1成分から独立した状態で含まれているため、第1成分における導電性ネットワークの形成を阻害しにくい。したがって、本発明の活物質は、アルカリ蓄電池において、高率放電特性を維持しつつ、高温時における充電効率を高めることができる。

【0027】次に、図2を参照して、本発明の実施の一形態に係るアルカリ蓄電池について説明する。図において、アルカリ蓄電池1は、ニッケル水素蓄電池であり、

ケース2と、当該ケース2内に配置された正極3、負極4、セパレータ5および電解液（図示せず）を主に備えている。

【0028】ケース2は、上部に開口部2aを有する概ね円筒状の容器であり、その底面部が負極端子に設定されている。正極3、負極4およびセパレータ5は、いずれも柔軟性を有する帯状の部材であり、正極3と負極4とはセパレータ5を挟みつつ渦巻き状に巻き取られた状態でケース2内に配置されている。また、ケース2の開口部2aは、ケース2内に電解液が注入された状態で、絶縁ガスケット6を挟んで封口板7により液密に封鎖されている。なお、封口板7は、上面に正極端子8を有している。この正極端子8は、封口板7と正極3とを電気的に接続する集電体9により、正極3に接続されている。

【0029】このようなアルカリ蓄電池1において用いられる正極3は、柔軟性を有する発泡ニッケル板などのニッケル製多孔質基板に対し、本発明に係る上述のニッケル電極活物質を含むペーストを均一に塗布して乾燥させたものである。

【0030】また、負極4は、例えば柔軟性を有する穿孔鋼板に対し、水素吸蔵合金の粉末と増粘剤とを含むペーストを均一に塗布して乾燥させたものである。ここで用いられる水素吸蔵合金は、ニッケル水素蓄電池において用いられている各種のものであって特に限定されるものではないが、例えば、 $\text{CaCu}_5$ 型構造を有するAB5系合金、 $\text{MgCu}_2$ 型や $\text{MgZn}_2$ 型等のラーベス相構造を有するAB2系合金、CsC1型構造を有するAB系合金、または $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 型構造を有するA2B系合金等である。

【0031】セパレータ5は、例えば、ポリエチレン樹脂繊維やポリプロピレン樹脂繊維などのポリオレフィン樹脂系繊維、好ましくは平均繊維径が3～25 $\mu\text{m}$ 程度の微細繊維を用いて形成された通気性の不織布からなる。この不織布は、目付量が40～80 $\text{g}/\text{m}^2$ に設定されているのが好ましい。目付量がこのように設定されている場合、当該不織布は、電池反応により負極4の水素吸蔵合金において発生した水素ガスが正極3側に移動するのを効果的に抑制しつつアルカリ蓄電池1の内圧上昇を抑制できる程度の通気度、具体的には6～40 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{秒}$ 程度の通気度に設定され得る。この結果、正極3において、水素ガスによる還元反応が起こりにくくなり、アルカリ蓄電池1の自己放電が抑制されることになる。

【0032】また、セパレータ5を構成する不織布は、親水性を有するものが好ましい。親水性を有する不織布は、例えば、上述の繊維からなる不織布を発煙硫酸に浸漬してスルホン化処理する方法、光増感剤を含むビニルモノマー溶液に不織布を浸漬した後、当該不織布に対して紫外線を照射してカルボキシル基を導入する方法等に



より実現することができる。また、ポリオレフィン樹脂系繊維として、予めアクリル酸系のモノマーがグラフト重合されたものをを用いた場合も、親水性を有する不織布を得ることができる。

【0033】上述の親水性を有するセパレータ5は、好ましくはイオン交換能を有するものである。この場合、セパレータ5のイオン交換能は、カリウムイオンの交換量として、0.05～1ミリ当量/gが好ましい。セパレータ5は、このようなイオン交換能を有する場合、電解液中に存在する $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ および負極4から溶出した遷移金属イオンなどの各種の不純物イオンを吸着し、これらの不純物イオンに起因するアルカリ蓄電池1の自己放電を効果的に抑制することができる。

【0034】因みに、アルカリ蓄電池1の自己放電は、アルカリ蓄電池1の充電時に正極3の活物質において生成するオキシ水酸化ニッケル( $\text{NiOOH}$ )の自己分解現象、および正極3中に含まれる場合がある不純物である上述の $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 等のイオンによるシャトル効果、すなわち、正極3において $\text{NO}_2^-$ イオンが $\text{NO}_3^-$ イオンに酸化され、同時に負極4において $\text{NO}_3^-$ イオンが $\text{NO}_2^-$ イオンに還元される現象等により生じるものと見なされている。

【0035】さらに、このアルカリ蓄電池1において用いられる電解液は、各種のアルカリ水溶液であり、特に限定されるものではないが、例えば、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどが溶解された水溶液である。

【0036】本発明に係る上述のアルカリ蓄電池1は、正極3において本発明に係る上述のニッケル電極活物質を用いているため、酸素発生電位を貴にシフトさせることができ、その結果、当該酸素発生電位と第1成分である水酸化ニッケル系成分側の酸化反応電位との差を大きく設定することができる。この結果、このアルカリ蓄電池1は、高温時においても、高率放電特性を維持しつつ、高い充電効率を達成し得る。

【0037】なお、上述のアルカリ蓄電池1は、通常、初期化成処理時の温度を40～80℃に設定して用いるのが好ましい。初期化成処理時の温度をこのように設定した場合は、正極3において、ニッケル電極活物質中に含まれる第2成分の第1成分中への溶解または分散が促進され易く、酸素発生電位をより貴にシフトさせ易い。この結果、アルカリ蓄電池1は、酸素発生電位と酸化反応電位との差がより大きくなり、高温時における充電効率率がより高められることになる。

【0038】なお、初期化成処理時の温度を80℃より高く設定した場合は、電解液がケース2から外部に漏れ出すおそれがあり、また、負極4において水素吸蔵合金の腐食が進行し易くなり、結果的にアルカリ蓄電池1の寿命が短くなる可能性がある。

【0039】因みに、初期化成処理の方法としては、例

えば、アルカリ蓄電池1の温度を上述の範囲に設定し、その状態で、1/20CmA以下の充電電流で10時間以下充電した後、1/10CmA以上の充電電流でさらに10時間以上充電する方法を採用することができるが、温度設定が上述のようにされていれば、他の充電方法が採用されてもよい。

【0040】

【実施例】実施例1～14

(正極の製造)  $\alpha$ 型水酸化コバルトが表面に被覆されかつ亜鉛およびコバルトがそれぞれ3重量部および6重量部固溶された水酸化ニッケルの粉末(A)と、表1に示す元素化合物(B)とをA:B=96.5:3.5の重量比で混合し、正極活物質を得た。次に、得られた活物質80重量部と、カルボキシメチルセルロース水溶液20重量部とを混合してペーストを調製した。集電体であるニッケル多孔体基板にこのペーストを均一に塗布して乾燥した後、多孔体基板をAAサイズの電池用の電極サイズに加圧、切断した。これにより、容量が1,500mAhの正極を得た。

【0041】

【表1】

表 1

実施例	元素化合物
1	$\text{Pr}_2\text{O}_3$
2	$\text{Nd}_2\text{O}_3$
3	$\text{Sm}_2\text{O}_3$
4	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
5	$\text{Gd}_2\text{O}_3$
6	$\text{Tb}_2\text{O}_3$
7	$\text{Dy}_2\text{O}_3$
8	$\text{Ho}_2\text{O}_3$
9	$\text{Er}_2\text{O}_3$
10	$\text{Tm}_2\text{O}_3$
11	$\text{Lu}_2\text{O}_3$
12	$\text{HfO}_2$
13	$\text{Re}_2\text{O}_7$
14	$\text{IrO}_2$

【0042】(負極の製造)  $\text{MmNi}_{3.5}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ の組成(Mmは、La、Ce、Pr、NdおよびSm等の希土類元素の混合物であるミッシュメタルを意味している。以下の実施例においても同じである)で示されるCaCu<sub>5</sub>型構造を有する水素吸蔵合金粉末に増粘剤を加えてペーストを調製した。このペーストを穿孔鋼板に塗布して乾燥した後、穿孔鋼板をAAサイズの電池用の電極サイズに加圧、切断した。これにより、負極を得た。

【0043】(ニッケル水素蓄電池の製造) アクリル酸がグラフト重合されたポリプロピレン樹脂系不織布から

なるセパレータを挟んで上述の正極と負極とを巻き込み、これを円筒形のケース内に配置した。そして、当該ケース内に濃度が $6.8\text{mol/dm}^3$ の水酸化カリウム水溶液と濃度が $0.5\text{mol/dm}^3$ の水酸化リチウム水溶液との混合液からなる電解液を注入し、容量が $1,500\text{mAh}$ の円筒形AAサイズ密閉形のアルカリ蓄電池（ニッケル水素蓄電池）を製造した。

#### 【0044】比較例1

表1に示される元素化合物を用いなかった点を除いて実施例1～14の場合と同様にして正極を製造し、この正極を用いて実施例1～14の場合と同様のニッケル水素蓄電池を製造した。なお、ここで製造した正極の容量は、 $1,500\text{mAh}$ であった。

#### 【0045】評価1

実施例1～14および比較例1の各ニッケル水素蓄電池を、電解液を注入して密閉した後に2時間放置し、その後、先ず、電池温度を $40^\circ\text{C}$ に維持して初期化成処理した。ここでは、電池温度を $40^\circ\text{C}$ に維持した状態で、 $1/50\text{CmA}$ の充電電流で10時間充電した後、更に $1/10\text{CmA}$ の充電電流で10時間充電した。そして、この初期化成処理に続けて、当該電池を $1/5\text{CmA}$ の放電電流で電池電圧が $1.0\text{V}$ になるまで定電流放電することにより、1サイクル目の充放電処理を実施した。次に、2サイクル目以降の充放電処理では、 $1/10\text{CmA}$ の充電電流で15時間定電流充電し、 $1/5\text{CmA}$ の放電電流で $1.0\text{V}$ まで定電流放電した。

【0046】上述の充放電サイクル処理の後、各電池の放電容量が安定したところで、各電池について $20^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ および $70^\circ\text{C}$ の温度環境下での充電効率を調べた。ここでは、電池温度を $20^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ または $70^\circ\text{C}$ にそれぞれ保ちつつ、放電容量が一定になるまで上述の2サイクル目以降と同じ条件で充放電を繰り返す、その際の放電容量を充電効率とした。結果を図3に示す。なお、図3では、 $20^\circ\text{C}$ の電池温度において $0.2\text{CmA}$ の放電電流で定電流放電した場合の放電容量（充電効率）を基準（ $100\%$ ）として示してい

る。図3から、実施例1～14の電池は、比較例1の電池に比べ、電池温度が高温の場合でも充電効率の低下しにくいことが判る。特に、 $60^\circ\text{C}$ の温度環境下において、実施例9、10および11の電池は充電効率の高いことが判る。

#### 【0047】評価2

実施例11および比較例1の電池について、評価1における初期化成処理時の温度を $20^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ および $80^\circ\text{C}$ にそれぞれ設定した。そして、これらの電池について、電池温度を $60^\circ\text{C}$ に設定した場合の充電効率を評価1の場合と同様にして調べた。結果を図4に示す。図4から、初期化成処理時の温度が $20^\circ\text{C}$ の場合でも、実施例11の電池は、比較例1の電池に比べて充電効率が著しく高まっていることが判るが、初期化成処理時の温度を $40^\circ\text{C}$ 以上に設定した場合は、充電効率がさらに高まることが判る。

#### 【0048】実施例15～17

実施例1～14において用いた水酸化ニッケルの粉末（A） $100$ 重量部に対し、元素化合物（B）として、表2に示すものを同表に示す割合で混合したものを用いた点を除き、実施例1～14の場合と同様にして正極を製造した。そして、この正極を用いて実施例1～14の場合と同様のニッケル水素蓄電池を製造した。

#### 【0049】評価3

実施例15～17の各電池について、評価1の場合と同様の方法により $40^\circ\text{C}$ で初期化成処理し、その後、 $60^\circ\text{C}$ の温度環境下での充電効率を評価1の場合と同様にして調べた。結果を表2に示す。表2から、各実施例の電池は、正極において、水酸化ニッケルの粉末（A） $100$ 重量部に対して元素化合物（B）を $0.5\sim 20$ 重量部の範囲で混合している場合、そのような元素化合物（B）を含まない場合（比較例1：図4参照）に比べて充電効率の高いことが判る。

#### 【0050】

#### 【表2】

表 2

実施例	元素化合物	混合量 (重量部)	充電効率 (%)
15	$Gd_2O_3$	0.5	65
		3.5	70
		5	71
		10	68
		20	69
		25	70
16	$Er_2O_3$	0.5	86
		3.5	87
		5	88
		10	87
		15	86
		20	86
17	$HfO_2$	0.5	67
		3.5	70
		5	70
		10	71
		20	71
		25	70

【0051】また、40℃で初期化成処理した実施例16の電池について、元素化合物(B)を25重量部混合したものをさらに設定し、20℃の温度環境下での高率放電特性を調べた結果を図5に示す。なお、ここでの高率放電特性は、電池を1/10CmAの充電電流で15時間定電流充電し、その後1/2CmA、1CmAおよび3CmAの放電電流で1.0Vまで定電流放電することにより調べた結果である。図5から、実施例16の電池は、元素化合物(B)の混合割合が20重量部を超える場合、充電効率は高いものの(表2参照)、高率放電特性は低下していることが判る。これは、正極活物質において元素化合物(B)を20重量部より多く混合した場合、正極において導電性ネットワークの形成が不十分になり、電池のエネルギー密度が低下するためと考えられる。

#### 【0052】実施例18

(正極の製造) 亜鉛およびコバルトを固溶体添加した水酸化ニッケル粒子に水酸化コバルトを被覆した。この水酸化ニッケル粒子群からなる第1成分95重量%と、第2成分としての $Li_2O_3$ 5重量%とを混合し、正極活物

\*質を調製した。

【0053】次に、得られた正極活物質と、カルボキシメチルセルロースの2%水溶液とを混合してペーストを調製した。そして、面密度450g/m<sup>2</sup>、多孔度が約95%のニッケル金属多孔基板にこのペーストを均一に塗布して乾燥した後、多孔基板をAAサイズの電池用の電極サイズに加圧、切断した。これにより、正極を得た。

【0054】(負極の製造)  $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ の組成で示されるAB<sub>5</sub>型構造を有する水素吸蔵合金を、湿式ボールミルを用いて粉砕し、平均粒径が25μmの水素吸蔵合金粉末を製造した。そして、この水素吸蔵合金粉末に増粘剤(ポリテトラフルオロエチレン)を加えてペーストを調製した。このペーストをパンチングメタルに塗布して乾燥した後、パンチングメタルをAAサイズの電池用の電極サイズに加圧、切断して、負極を得た。

【0055】(セパレータの製造) 平均繊維径が10μmのポリオレフィン系分割型繊維を湿式抄紙法により抄紙し、目付量が50~60g/m<sup>2</sup>の不織布を得た。こ

の不織布を、高圧水流法により分割処理して微細化した後に熱カレンダーロールで圧着、調圧し、厚さを0.12~0.15mm、通気度を10~20cc/cm<sup>2</sup>/秒に設定した。次に、この不織布を、光増感剤を含むビニルモノマー溶液中に浸漬し、さらに当該不織布に対して紫外線を照射した。これにより、カルボキシル基が導入されたセパレータを得た。このセパレータのカルボキシル基量、すなわち、イオン交換能は、カリウムイオンの交換量にして0.2~0.5ミリ当量/gであった。

【0056】(ニッケル水素蓄電池の製造) 上述のセパレータを挟んで上述の正極と負極とを巻き込み、これを円筒型のケース内に配置した。そして、ケース内に水酸化カリウム水溶液からなる電解液を注入し、容量が1,500mAhの円筒状アルカリ蓄電池(ニッケル水素蓄電池)を製造した。

#### 【0057】実施例19

セパレータとして実施例18におけるセパレータの製造過程で得られたカルボキシル基導入前の不織布に対してコロナ放電処理を施しただけのものを用いた点を除き、実施例18の場合と同様のニッケル水素蓄電池(容量=1,500mAh)を製造した。

#### 【0058】比較例2

第1成分のみを用いて(すなわち、第1成分に対して第2成分を混合せずに)実施例18の場合と同様にして正極を製造した。そして、この正極を用いた点を除き、実施例18の場合と同様のニッケル水素蓄電池(容量=1,500mAh)を製造した。

#### 【0059】評価4

実施例18, 19および比較例2の各ニッケル水素蓄電池を、20℃に保ち、この状態で0.1CmAの充電電流で15時間定電流充電した後、0.2CmAの放電電流で電池電圧が1.0Vになるまで定電流放電した。各電池の容量が安定した後(各電池の充放電容量が略一致した後)、各電池を0.1CmAの充電電流で15時間定電流充電し、45℃の恒温槽内で1週間保存した。保存期間中、1日毎に、各電池を20℃に保ちながら0.2CmAの放電電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電して残存容量を測定した。その結果に基づいて、保存期間中における各電池の容量保持率の変化を求めた。結果を図6に示す。図6から明らかなように、実施例18の電池は、1週間保存後であっても実施例19および比較例2の電池に比べて容量保持率が約15%高く、自己放電しにくいことが判る。

【0060】また、実施例18, 19の電池および比較例2の各電池を70℃において0.1CmAの充電電流で15時間定電流充電し、そのときの充電容量を常温

(20℃)において同条件で充電した場合の充電容量と比較して高温充電効率を調べた。結果を図7に示す。なお、図7において、70℃の充電効率は、20℃の充電効率を基準(100%)とし、それに対する割合で示している。また、図7には、45℃で1週間保存後の容量保持率を併せて示している。図7から、実施例18の電池は、正極において第2成分を含み、また、上述の特徴のセパレータを用いているため、実施例19に比べて容量保持率に優れ、また、比較例2に比べて高温充電効率および容量保持率の両方に優れていることがわかる。

#### 【0061】

【発明の効果】本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質は、水酸化ニッケル系の第1成分と、特定の元素群から選択された元素を1種含む第2成分とを含んでいるため、電池温度が高温の場合であっても、高率放電特性を維持しつつ、高い充電効率を示すアルカリ蓄電池を実現することができる。

【0062】また、本発明のアルカリ蓄電池は、本発明に係る上述のニッケル電極活物質を用いているため、電池温度が高温の場合であっても、高率放電特性を維持しつつ、高い充電効率を示す。特に、このアルカリ蓄電池は、セパレータとして上述のものをを用いた場合、容量保持率に優れ、自己放電しにくい。

【0063】さらに、本発明に係るアルカリ蓄電池の初期化成処理方法は、本発明のアルカリ蓄電池を所定の電池温度範囲において充電する工程を含むため、当該アルカリ蓄電池の高温時における充電効率をより高めることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】希土類元素の酸化物が添加されたニッケル電極の酸素発生電位と水酸化ニッケルの酸化反応電位との差を示す図。

【図2】本発明に係るアルカリ蓄電池の一形態の断面図。

【図3】実施例の評価1に関する結果を示す図。

【図4】実施例の評価2に関する結果を示す図。

【図5】実施例の評価3に関する結果を示す図。

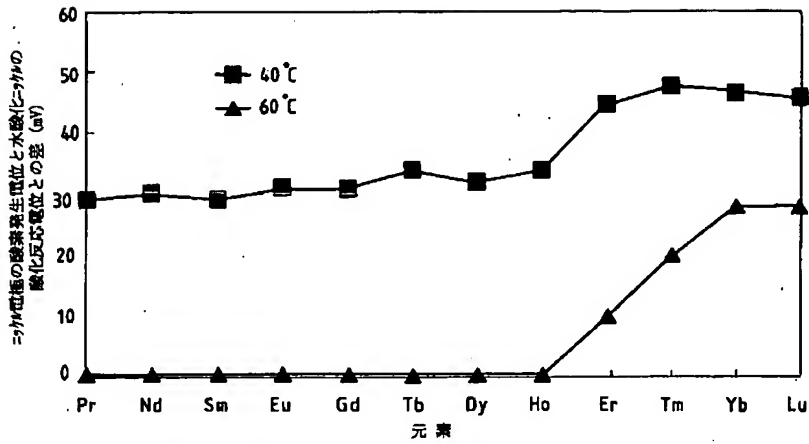
【図6】実施例の評価4に関する結果を示す図。

【図7】実施例の評価4に関する他の結果を示す図。

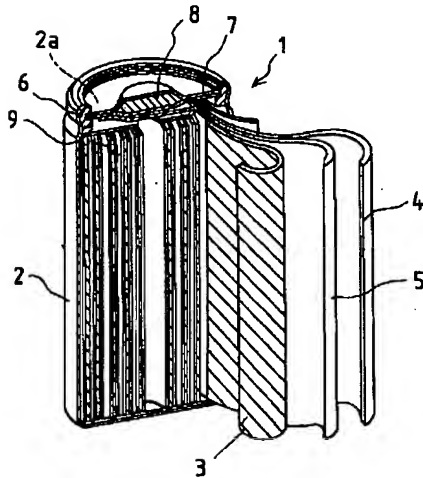
#### 【符号の説明】

- 1 アルカリ蓄電池
- 2 ケース
- 3 正極
- 4 負極
- 5 セパレータ

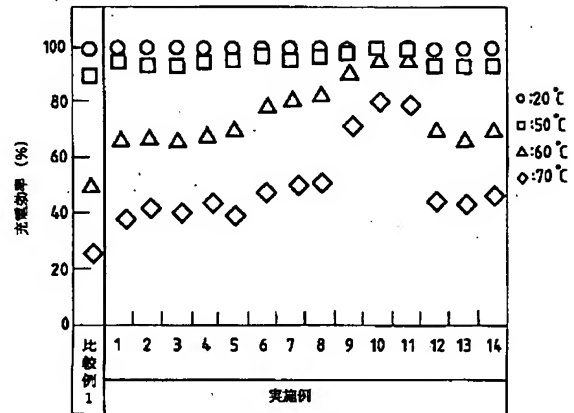
【図1】



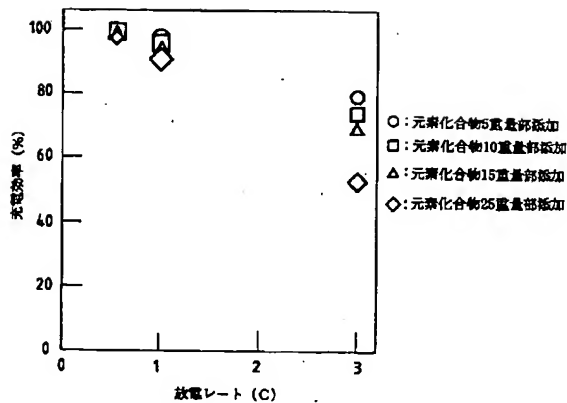
【図2】



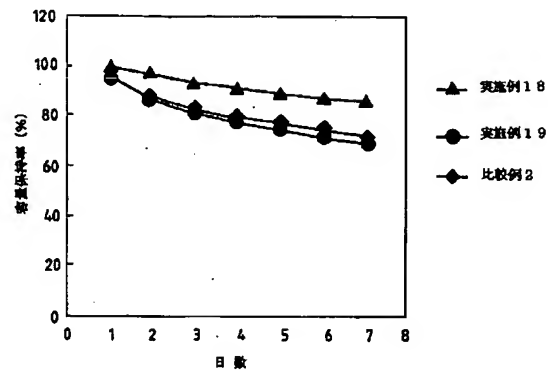
【図3】



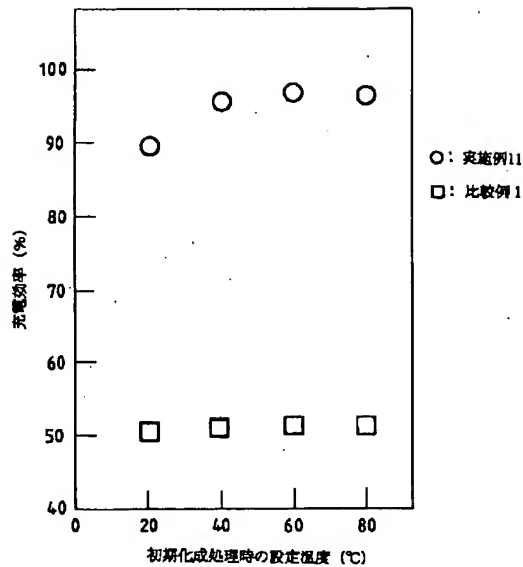
【図5】



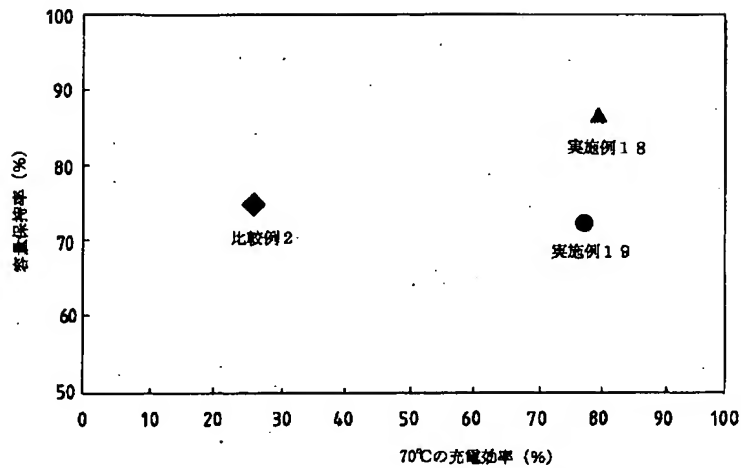
【図6】



【図4】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01M 10/30

識別記号

FI  
H01M 10/30

テーマコード(参考)

Z

(72)発明者 陳 芳瑜  
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株  
式会社ユアサコーポレーション内

(72)発明者 黒葛原 実  
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株  
式会社ユアサコーポレーション内

(72)発明者 綿田 正治  
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株  
式会社ユアサコーポレーション内

(72)発明者 押谷 政彦  
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株  
式会社ユアサコーポレーション内

Fターム(参考) 5H021 CC02 EE04  
5H028 AA05 BB10 FF03 HH08  
5H050 AA05 BA14 CA03 CB17 CB18  
DA10 EA02 EA03 EA12 EA22  
FA17 FA18

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The nickel electrode active material for alkaline batteries containing the 2nd component containing one sort of elements chosen from the element group which consists of the 1st component, a scandium and a lanthanum, the cerium, the praseodymium, the neodymium, the promethium, the samarium, the europium, the gadolinium, the terbium, the dysprosium, the holmium, ERUPIUMU, the thulium, the lutetium, the hafnium, the tantalum, the tungsten, the rhenium, the osmium, the iridium, the platinum, gold, and mercury of a nickel hydroxide system

[Claim 2] The 1st component of the above is a nickel electrode active material for alkaline batteries according to claim 1 which is the mixture containing at least one sort in the nickel hydroxide to which different-species elements other than nickel hydroxide and a nickel element dissolved, and at least one sort in metal cobalt and a cobalt oxide.

[Claim 3] The 1st component of the above is a nickel electrode active material for alkaline batteries according to claim 1 which is the particle group which consists of at least one sort in the group of the particle which covered the nickel hydroxide particle with the cobalt compound, and the group of the particle which covered with the cobalt compound the nickel hydroxide particle to which different-species elements other than a nickel element dissolved.

[Claim 4] The aforementioned cobalt compound is a nickel electrode active material for alkaline batteries according to claim 3 which is at least one sort chosen from the group which consists of a compound of the high order cobalt exceeding 1 cobalt oxide, divalent alpha type cobalt hydroxide, divalent beta type cobalt hydroxide, and divalent.

[Claim 5] The 2nd component of the above is a nickel electrode active material for alkaline batteries according to claim 1, 2, 3, or 4 which is the compound of the aforementioned element chosen from the aforementioned element group.

[Claim 6] The nickel electrode active material for alkaline batteries according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 which is the metallic element chosen from the group which the aforementioned element chosen from the aforementioned element group becomes from a holmium, an erbium, a thulium, and a lutetium.

[Claim 7] The nickel electrode active material for alkaline batteries according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 in which the 2nd component of the above is by 0.5 - 20 weight \*\*\*\*\* to the aforementioned 1st component 100 weight section.

[Claim 8] The alkaline battery characterized by providing the following The 1st component of a nickel hydroxide system The positive electrode equipped with the active material containing the 2nd component containing one sort of elements chosen from the element group which consists of a scandium, a lanthanum, a cerium, a praseodymium, neodymium, a promethium, samarium, a europium, a gadolinium, a terbium, a dysprosium, a holmium, ERUPIUMU, a thulium, a lutetium, a hafnium, a tantalum, a tungsten, a rhenium, an osmium, iridium, platinum, gold, and mercury The negative electrode which makes a hydrogen storing metal alloy an active material The electrolytic solution arranged in the case where the separator arranged between the aforementioned positive electrode and the aforementioned negative electrode, and the aforementioned positive electrode, the aforementioned negative electrode and the aforementioned separator are held, and the aforementioned case

[Claim 9] The aforementioned separator is an alkaline battery according to claim 8 which is the nonwoven fabric which is formed using the microfilament of a polyolefin resin system, and has a hydrophilic property.

[Claim 10] The alkaline battery according to claim 8 or 9 by which cell temperature is set as 40-80 degrees C at the time of an initial chemical conversion.

[Claim 11] The initial chemical-conversion method including the process which sets an alkaline battery as the cell temperature of 40-80 degrees C, and is charged of an alkaline battery characterized by providing the following The positive electrode equipped with the active material containing the 2nd component containing one sort of elements chosen from the element group which consists of the 1st component and the scandium, the lanthanum, the cerium, the praseodymium, the neodymium, the promethium, the samarium, the europium, the gadolinium, the terbium, the dysprosium, the holmium, ERUPIUMU, the thulium, the lutetium, the hafnium, the tantalum, the tungsten, the rhenium, the osmium, the iridium, the platinum, gold, and mercury of a nickel hydroxide system The negative electrode which makes a hydrogen storing metal alloy an active material Separator arranged between the aforementioned positive electrode and the aforementioned negative electrode The electrolytic solution arranged in the case where the



aforementioned positive electrode, the aforementioned negative electrode, and the aforementioned separator are held, and the aforementioned case

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the initial chemical-conversion method of the initial chemical-conversion method of an active material, a battery, and a battery, the alkaline battery using the nickel electrode active material for alkaline batteries, and the active material concerned, and such an alkaline battery especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] The nickel hydrogen battery which is a kind of an alkaline battery is being used as a source of power for portable electronic equipment, such as a cellular phone, a small power tool, and a small personal computer. Although excelled in the point that a nickel hydrogen battery can use nickel hydroxide system material for a positive-electrode side, and uses a hydrogen storing metal alloy for a negative-electrode side as an active material, respectively, and high-energy density can usually be attained, recently, in addition to it, improvement of a high-rate-discharge property is made, and it has come to be observed also as a source of power of high power uses, such as a hybrid car which uses both the electrical and electric equipment and a gasoline as an energy source, and an electric vehicle.

[0003] Since the above nickel hydrogen batteries have the large difference of the potential (oxygen-evolution potential) which oxygen generates by decomposition of the electrolytic solution, and the potential (oxidation reaction potential) in which the oxidation reaction to the oxy-nickel hydroxide which is a positive active material from nickel hydroxide occurs when used near ordinary temperature, although they can generally expect a high charging efficiency, when a temperature rise is carried out by generation of heat at the time of charge and discharge etc., this potential difference becomes small and they are in the inclination for a charging efficiency to fall. For this reason, although it is desirable to be used in the environment which raised thermolysis nature and which cannot carry out a temperature rise easily as for a nickel hydrogen battery, since it is usually arranged in [ , such as the inside of pocket electronic equipment, and automatic in the car, ] the narrow space which cannot radiate heat easily and is used in many cases, it is difficult not to avoid a temperature rise but to maintain a charging efficiency highly in many cases.

[0004] Then, about the nickel hydrogen battery, the improvement for suppressing decline in the charging efficiency under an elevated temperature is considered variously. for example, some nickel elements which constitute nickel hydroxide in a positive electrode in JP,3-78965,A -- the [ of periodic law ] -- by replacing in II group element, cobalt, or these both, oxygen-evolution potential is shifted to \*\*, or oxidation reaction potential of nickel hydroxide is shifted to \*\*, and even if it is under an elevated temperature, what was set up so that the difference of oxidation reaction potential and oxygen-evolution potential might become large is indicated by this Moreover, a lithium hydroxide is added to the potassium-hydroxide electrolytic solution which is the alkali electrolytic solution usually used in a nickel hydrogen battery, and the composition in which oxygen-evolution potential is shifted to \*\* by this is indicated by JP,7-45281,A. However, although the improvement means of the charging efficiency indicated by these official reports can improve the charging efficiency under an elevated temperature to some extent, the effect is necessarily unsatisfying.

[0005] Then, what added the ytterbium or the ytterbium compound (for example, oxides, such as Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) to the nickel hydroxide of a positive electrode is indicated by JP,9-92279,A as an alkaline battery by which the elevated-temperature property has been improved remarkably. Moreover, what added the yttrium or the yttrium compound (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y(OH)<sub>3</sub> etc.) to the nickel hydroxide of a positive electrode similarly is indicated by JP,5-28992,A. Although the difference of the potential and oxidation reaction potential concerned tends to become large and can raise the charging efficiency under an elevated temperature in the positive electrode as a result of the oxygen-evolution potential at the time of charge shifting to a \*\* side, these alkaline batteries Since it is usually hard to distribute an ytterbium, a ytterbium compound, an yttrium, or an yttrium compound in a nickel hydroxide, It is difficult from the first stage to obtain sufficient charging efficiency, and since these elements and compounds may bar formation of the conductive network in a positive electrode, they are difficult to maintain a high-rate-discharge property.

[0006] It is to realize the alkaline battery which can attain a high charging efficiency, maintaining a high-rate-discharge property, even if the purpose of this invention is the case where cell temperature is an elevated temperature.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The nickel electrode active material for alkaline batteries concerning this invention contains the 2nd component containing one sort of elements chosen from the element group which consists of the 1st component, a scandium and a lanthanum, the cerium, the praseodymium, the neodymium, the promethium, the samarium, the europium, the gadolinium, the terbium, the dysprosium, the holmium, ERUPIUMU, the thulium, the lutetium, the hafnium, the tantalum, the tungsten, the rhenium, the osmium, the iridium, the platinum, gold, and mercury of

[0008] Here, one mode of the 1st component is the mixture containing at least one sort in the nickel hydroxide to which different-species elements other than nickel hydroxide and a nickel element dissolved, and at least one sort in metal cobalt and a cobalt oxide.

[0009] Moreover, other modes of the 1st component are particle groups which consist of at least one sort in the group of the particle which covered for example, the nickel hydroxide particle with the cobalt compound, and the group of the particle which covered with the cobalt compound the nickel hydroxide particle to which different-species elements other than a nickel element dissolved. Here, a cobalt compound is at least one sort chosen from the group which consists of a compound of the high order cobalt exceeding for example, 1 cobalt oxide, divalent alpha type cobalt hydroxide, divalent beta type cobalt hydroxide, and divalent.

[0010] On the other hand, the 2nd component is the compound of the element chosen from the above-mentioned element group. In addition, in the 2nd component, the element chosen from the above-mentioned element group has the desirable metallic element chosen from the group which consists of a holmium, an erbium, a thulium, and a lutetium.

[0011] The 2nd component is in the above nickel electrode active materials for alkaline batteries of this invention by 0.5 - 20 weight \*\*\*\*\* for example, to the 1st component 100 weight section.

[0012] The alkaline battery concerning this invention The 1st component of a nickel hydroxide system, and a scandium, A lanthanum, a cerium, a praseodymium, neodymium, a promethium, samarium, A europium, a gadolinium, a terbium, a dysprosium, a holmium, ERUPIUMU; a thulium, a lutetium, a hafnium, a tantalum, a tungsten, The positive electrode equipped with the active material containing the 2nd component containing one sort of elements chosen from the element group which consists of a rhenium, an osmium, iridium, platinum, gold, and mercury, It has the electrolytic solution arranged in the case where the separator arranged between the negative electrode and positive electrode which make a hydrogen storing metal alloy an active material, and a negative electrode, a positive electrode, a negative electrode, and separator are held, and a case.

[0013] Here, separator is a nonwoven fabric which is formed using the microfilament of for example, a polyolefin resin system, and has a hydrophilic property.

[0014] As for the alkaline battery of this invention, cell temperature is usually set as 40-80 degrees C at the time of an initial chemical conversion.

[0015] Moreover, the initial chemical-conversion method of the alkaline battery concerning this invention The 1st component of a nickel hydroxide system and a scandium, a lanthanum, a cerium, A praseodymium, neodymium, a promethium, samarium, a europium, A gadolinium, a terbium, a dysprosium, a holmium, ERUPIUMU, The positive electrode equipped with the active material containing the 2nd component containing one sort of elements chosen from the element group which consists of a thulium, a lutetium, a hafnium, a tantalum, a tungsten, a rhenium, an osmium, iridium, platinum, gold, and mercury, The process which sets the alkaline battery equipped with the case where the separator arranged between the negative electrode which makes a hydrogen storing metal alloy an active material, and a positive electrode and a negative electrode, and a positive electrode, a negative electrode and separator are held, and the electrolytic solution arranged in a case as the cell temperature of 40-80 degrees C, and is charged is included.

[0016]

[Embodiments of the Invention] The nickel electrode active material for alkaline batteries of this invention contains the 1st component of a nickel hydroxide system, and the 2nd component containing one sort of elements chosen from the fixed element group.

[0017] The 1st component used by this invention, i.e., the component of a nickel hydroxide system, is the group of the particle usually used for alkaline batteries, such as a nickel hydrogen battery, which makes nickel hydroxide a principal component, and especially the kind is not limited. Here, the nickel hydroxide to which different-species elements other than nickel (namely, except the composition element of nickel hydroxide) dissolved in the crystal lattice of nickel hydroxide as nickel hydroxide which is a principal component for the purpose of raising more nickel hydroxide itself and the charging efficiency under an elevated temperature can be used (hereafter, these nickel hydroxide may be named generically and it may only be called "nickel hydroxide").

[0018] As a different-species element which dissolves to nickel hydroxide, zinc and cobalt can be mentioned, for

example. Such a different-species element may be dissolving in the crystal lattice of nickel hydroxide as a simple substance (metal), and may be dissolving in the crystal lattice of nickel hydroxide as compounds, such as a hydroxide and an oxide. Moreover, as for the different-species element, two or more sorts of things may be dissolving simultaneously. Furthermore, usually, the content of such a different-species element in the crystal lattice of nickel hydroxide is the weight conversion as a different-species element, and it is desirable to be set up at least to the weight of nickel hydroxide more than 2 weight sections.

[0019] Moreover, what mixed the accessory constituent of a cobalt system may be used to the principal component which consists of the above nickel hydroxide for the purpose of giving conductivity to nickel hydroxide and raising the utilization factor as a component of a nickel hydroxide system. As an accessory constituent of the cobalt system used here, the particle-like object (powdered material) of metal cobalt or a cobalt oxide (for example, 1 cobalt oxide) can usually be illustrated. These may be suitably used together. After mixing the 2nd component mentioned later, even if the component of such a nickel hydroxide system, i.e., the 1st component, is, the conductive network for raising conductivity is easy to be formed, and the charging efficiency and high-rate-discharge property at the time of an elevated temperature become easy to attain a good active material.

[0020] Furthermore, the conductive network in an active material makes it to give conductivity to the front face of the particle of nickel hydroxide, and be easy to be formed as a component of a nickel hydroxide system in it, and in order to prevent that nickel hydroxide swells by the repeat of the charge-and-discharge cycle of a cell simultaneously, and a battery life is shortened, what covered with the cobalt compound the front face of the particle of nickel hydroxide where the particle or different-species element of nickel hydroxide dissolved may be used. Moreover, what mixed these suitably may be used. Although the cobalt compound used here is not limited especially if it is usually used in order to cover with the above-mentioned purpose the particle of nickel hydroxide used as an active material, it is at least one sort chosen from the group which consists of a compound of the high order cobalt preferably exceeding 1 cobalt oxide, divalent alpha type cobalt hydroxide, divalent beta type cobalt hydroxide, and divalent. After mixing the 2nd component mentioned later, even if the component of such a nickel hydroxide system, i.e., the 1st component, is, the conductive network for raising conductivity is easy to be formed, and the charging efficiency and high-rate-discharge property at the time of an elevated temperature become easy to attain a good alkaline battery.

[0021] An element with the 2nd fixed component used by this invention on the other hand, i.e., a scandium (Sc), A lanthanum (La), a cerium (Ce), a praseodymium (Pr), neodymium (Nd), A promethium (Pm), samarium (Sm), a europium (Eu), A gadolinium (Gd), a terbium (Tb), a dysprosium (Dy), A holmium (Ho), ERUPIUMU (Er), a thulium (Tm), a lutetium (Lu), One sort of elements chosen from the element group of a hafnium (Hf), a tantalum (Ta), a tungsten (W), a rhenium (Re), an osmium (Os), iridium (Ir), platinum (Pt), gold (Au), and mercury (Hg) are included.

[0022] In the 2nd component used by this invention, especially the content gestalt of the element chosen from the above-mentioned element group is not limited. Namely, the element chosen from the above-mentioned element group should just be contained in the 2nd component with the gestalt of a simple substance or a compound. Here, as a compound of an element, an oxide, a hydroxide, a halogenide, and a carbonation object can be mentioned, for example. Moreover, two or more sorts of compounds of the element with the same compound of the element concerned may be mixed. In addition, a thing desirable as a compound of an element is one sort in an oxide and a hydroxide.

[0023] A thing desirable as the 2nd component used by this invention is the simple substance of a metallic element chosen from the group (it may be hereafter called a specific element group) which consists of Ho, Er, Tm, and Lu among above-mentioned element groups, and the group which consists of Er, Tm, and Lu more preferably, or the compound of the metallic element concerned. These elements and especially the nickel electrode equipped with the active material using the 2nd component containing those oxides have the large difference of oxygen-evolution potential and the oxidation reaction potential of nickel hydroxide compared with other elements also in which (40 degrees C and 60 degrees C) temperature, as shown in drawing 1. This is for the active material of this invention containing such an element to shift oxygen-evolution potential to a \*\* side more, can suppress the oxidative degradation of the water which is the competitive reaction which this generates in the charge last stage of an alkaline battery, consequently can raise more effectively the charging efficiency of the alkaline battery at the time of an elevated temperature.

[0024] In the nickel electrode active material for alkaline batteries of this invention containing the 1st above component and the 2nd component, usually, as for the blending ratio of coal of the 1st component and the 2nd component, it is desirable to set the 2nd component as 0.5 - 20 weight section to the 1st component 100 weight section, and it is more desirable to set it as 2 - 5 weight section. When the blending ratio of coal of the 2nd component is under the 0.5 weight section, in an alkaline battery, there is a possibility that it may become difficult for the effect of shifting oxygen-evolution potential to \*\* to fall, and to raise the charging efficiency of the alkaline battery at the time of an elevated temperature. On the contrary, when the blending ratio of coal of the 2nd component exceeds 20 weight sections, there is a possibility that formation of a conductive network may be checked in the 1st component of an active material,

consequently the high-rate-discharge property of an alkaline battery may fall. Moreover, the 2nd component also has a possibility of the blending ratio of coal of the 1st component falling relatively as the blending ratio of coal increases, since it is not the component which participates in charge and discharge directly in an active material, and the absolute magnitude of the 1st component decreasing as a result, and reducing the energy density of an alkaline battery.

[0025] The nickel electrode active material for alkaline batteries of this invention prepares separately the 1st above-mentioned component and the 2nd above-mentioned component, and if the 2nd component is added and it mixes uniformly at a desirable above-mentioned predetermined rate to the 1st component, it can prepare them. Thus, if it mixes with binders, such as a carboxymethyl cellulose, the prepared active material is usually prepared in the shape of a paste and this paste is applied to the porosity substrate made from nickel, it can constitute the positive electrode for alkaline batteries.

[0026] Since the nickel electrode active material for alkaline batteries concerning this invention adds the 2nd above component and is mixed to the 1st above-mentioned component, in the alkaline battery using it, it can shift oxygen-evolution potential to \*\*, consequently can set up greatly the difference of the oxygen-evolution potential concerned and the oxidation reaction potential by the side of the nickel hydroxide system component which is the 1st component. Consequently, a charging efficiency cannot fall easily at the time of an elevated temperature, and the alkaline battery using the nickel electrode active material of this invention can maintain a high charging efficiency. In addition, in the active material of this invention, since the 2nd component is contained in the state where it became independent of the 1st component, it cannot check formation of the conductive network in the 1st component easily. Therefore, the active material of this invention can raise the charging efficiency at the time of an elevated temperature in an alkaline battery, maintaining a high-rate-discharge property.

[0027] Next, with reference to drawing 2, the alkaline battery concerning one gestalt of operation of this invention is explained. In drawing, an alkaline battery 1 is a nickel hydrogen battery, and is mainly equipped with the positive electrode 3 arranged in a case 2 and the case 2 concerned, a negative electrode 4, separator 5, and the electrolytic solution (not shown).

[0028] A case 2 is a in general circle tubed container which has opening 2a in the upper part, and the base section is set as the negative-electrode terminal. A positive electrode 3, a negative electrode 4, and separator 5 are band-like members which all have flexibility, and they are arranged in the case 2 in the state where it was rolled round in the shape of a whorl, a positive electrode 3 and a negative electrode 4 sandwiching separator 5. moreover, the state where, as for opening 2a of a case 2, the electrolytic solution was poured in into the case 2 -- it is -- an insulating gasket 6 -- inserting -- the obturation board 7 -- liquid -- it is blocked densely In addition, the obturation board 7 has the positive-electrode terminal 8 on the upper surface. This positive-electrode terminal 8 is connected to the positive electrode 3 by the charge collector 9 which connects the obturation board 7 and a positive electrode 3 electrically.

[0029] To porosity substrates made from nickel, such as a foaming nickel board which has flexibility, the positive electrode 3 used in such an alkaline battery 1 applies uniformly the paste containing the above-mentioned nickel electrode active material concerning this invention, and dries it.

[0030] Moreover, to the pierced steel plank which has flexibility, a negative electrode 4 applies uniformly the paste containing the powder and thickener of a hydrogen storing metal alloy, and dries it. Although the hydrogen storing metal alloys used here are especially various kinds of things used in the nickel hydrogen battery and are not limited, they are AB2 system alloy which has the Laves-phase structures of having CaCu5 type structure, such as AB5 system alloy, MgCu2 type, and MgZn2 type, for example, AB system alloy which has CsCl type structure, or A2B system alloy which has Mg2nickel type structure.

[0031] Separator 5 consists of a nonwoven fabric of the permeability formed using polyolefin resin system fiber, such as for example, polyethylene-resin fiber and polypropylene resin fiber, and the microfilament whose diameter of average fiber is about 3-25 micrometers preferably. As for this nonwoven fabric, it is desirable that the amount of eyes is set as 40 - 80 g/m2. when the amount of eyes is set up in this way, the hydrogen gas generated in the hydrogen storing metal alloy of a negative electrode 4 by the cell reaction moves the nonwoven fabric concerned to a positive-electrode 3 side -- the permeability of the grade which can suppress internal pressure elevation of an alkaline battery 1, suppressing a thing effectively -- it may specifically be set as about [ a 6-40 cc/cm2/second ] permeability Consequently, in a positive electrode 3, the reduction reaction by hydrogen gas stops being able to happen easily, and the self-discharge of an alkaline battery 1 will be suppressed.

[0032] Moreover, as for the nonwoven fabric which constitutes separator 5, what has a hydrophilic property is desirable. After flooding the nonwoven fabric which has a hydrophilic property with the vinyl monomer solution containing the method which is immersed in an oleum and carries out sulfonation processing of the nonwoven fabric which consists of above-mentioned fiber, and a photosensitizer in a nonwoven fabric, it is realizable by the method of irradiating ultraviolet rays to the nonwoven fabric concerned, and introducing a carboxyl group etc. Moreover, when the monomer of an acrylic-acid system uses beforehand that by which graft polymerization was carried out as

polyolefin resin system fiber, the nonwoven fabric which has a hydrophilic property can be obtained.

[0033] The separator 5 which has an above-mentioned hydrophilic property has ion-exchange ability preferably. In this case, the ion-exchange ability of separator 5 has desirable 0.05 - 1 milliequivalent / g as an amount of exchange of potassium ion. When it has such ion-exchange ability, separator 5 can adsorb various kinds of impurity ion, such as transition-metals ion eluted from NO<sub>3</sub><sup>-</sup> which exists in the electrolytic solution, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, and the negative electrode 4, and can suppress effectively the self-discharge of the alkaline battery 1 resulting from these impurity ion.

[0034] The autolysis phenomenon of the oxy-nickel hydroxide (NiOOH) which incidentally generates the self-discharge of an alkaline battery 1 in the active material of a positive electrode 3 at the time of charge of an alkaline battery 1, And above-mentioned NO<sub>3</sub><sup>-</sup> which is the impurity which may be contained all over a positive electrode 3, In the shuttle effect 3 by ion, such as NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, i.e., a positive electrode, NO<sub>2</sub>-ion oxidizes to NO<sub>3</sub>-ion, and it is regarded as what is produced according to the phenomenon in which NO<sub>3</sub>-ion is simultaneously returned to NO<sub>2</sub>-ion in a negative electrode 4 etc.

[0035] Furthermore, the electrolytic solution used in this alkaline battery 1 is various kinds of alkaline-water solutions, and although they are not limited especially, it is the solution in which the potassium hydroxide, the lithium hydroxide, the sodium hydroxide, etc. were dissolved, for example.

[0036] Since the above-mentioned nickel electrode active material which starts this invention in a positive electrode 3 is used for the above-mentioned alkaline battery 1 concerning this invention, it can shift oxygen-evolution potential to \*\*, consequently can set up greatly the difference of the oxygen-evolution potential concerned and the oxidation reaction potential by the side of the nickel hydroxide system component which is the 1st component. Consequently, this alkaline battery 1 can attain a high charging efficiency, maintaining a high-rate-discharge property at the time of an elevated temperature.

[0037] In addition, as for the above-mentioned alkaline battery 1, it is usually desirable to set up and use the temperature at the time of an initial chemical conversion for 40-80 degrees C. When the temperature at the time of an initial chemical conversion is set up in this way, in a positive electrode 3, the dissolution or distribution into the 1st component of the 2nd component contained in a nickel electrode active material is easy to be promoted, and it is easier to shift oxygen-evolution potential to \*\*. Consequently, as for an alkaline battery 1, the difference of oxygen-evolution potential and oxidation reaction potential becomes larger, and the charging efficiency at the time of an elevated temperature will be raised more.

[0038] In addition, when the temperature at the time of an initial chemical conversion is set up more highly than 80 degrees C, there is a possibility that the electrolytic solution may begin to leak to the case 2 shell exterior, and the corrosion of a hydrogen storing metal alloy becomes easy to advance in a negative electrode 4, and the life of an alkaline battery 1 may become short as a result.

[0039] Incidentally, as the method of an initial chemical conversion, although the temperature of an alkaline battery 1 is set as the above-mentioned range, and it is in the state, and the method of charging by the charging current of 1/10 or more CmAs for further 10 hours or more is employable after charging by the charging current of 1/20 or less CmA for 10 or less hours, as long as a temperature setup is made above, other charge methods may be adopted, for example.

[0040]

[Example] The element compound (B) which an example 1 - 14(manufacture of positive electrode) alpha type cobalt hydroxide are covered by the front face, and zinc and cobalt indicate to be 3 weight sections and the powder (A) of nickel hydroxide by which 6 weight sections dissolution was carried out to Table 1, respectively was mixed by the weight ratio of A:B=96.5:3.5, and the positive active material was obtained. Next, the obtained active material 80 weight section and the carboxymethyl-cellulose solution 20 weight section were mixed, and the paste was prepared. After applying this paste to the nickel porous-body substrate which is a charge collector uniformly and drying, the porous-body substrate was pressurized and cut in the electrode size for the cells of AA size. Thereby, capacity obtained the positive electrode of 1,500mAh(s).

[0041]

[Table 1]



表 1

実施例	元素化合物
1	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$
2	$\text{Nd}_2\text{O}_3$
3	$\text{Sm}_2\text{O}_3$
4	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
5	$\text{Gd}_2\text{O}_3$
6	$\text{Tb}_4\text{O}_7$
7	$\text{Dy}_2\text{O}_3$
8	$\text{Ho}_2\text{O}_3$
9	$\text{Er}_2\text{O}_3$
10	$\text{Tm}_2\text{O}_3$
11	$\text{Lu}_2\text{O}_3$
12	$\text{HfO}_2$
13	$\text{Re}_2\text{O}_7$
14	$\text{IrO}_2$

[0042] (Manufacture of a negative electrode) Composition of  $\text{MmNi}_{3.5}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}\text{aluminum}_{0.3}$  (Mm means the misch metal which is the mixture of rare earth elements, such as La, Ce, Pr, Nd, and Sm.) the following examples -- also setting -- being the same -- the thickener was added to the hydrogen storing metal alloy powder which has the  $\text{CaCu}_5$  type structure shown, and the paste was prepared After applying this paste to the pierced steel plank and drying, the pierced steel plank was pressurized and cut in the electrode size for the cells of AA size. This obtained the negative electrode.

[0043] (Manufacture of a nickel hydrogen battery) The acrylic acid involved in an above-mentioned positive electrode and an above-mentioned negative electrode on both sides of the separator which consists of a polypropylene resin system nonwoven fabric by which graft polymerization was carried out, and has arranged this in the case of a cylindrical shape. And concentration poured in the electrolytic solution which the potassium-hydroxide solution and concentration of  $6.8 \text{ mol/dm}^3$  become from mixed liquor with the lithium-hydroxide solution of  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  into the case concerned, and capacity manufactured the alkaline battery (nickel hydrogen battery) of the cylindrical shape AA size sealing type of  $1,500\text{mAh(s)}$ .

[0044] Except for the point of having not used the element compound shown in example of comparison 1 table 1, the positive electrode was manufactured like the case of examples 1-14, and the same nickel hydrogen battery as the case of examples 1-14 was manufactured using this positive electrode. In addition, the capacity of the positive electrode which manufactured here was  $1,500\text{mAh}$ .

[0045] Each nickel hydrogen battery of evaluation 1 examples 1-14 and the example 1 of comparison was left for 2 hours, after pouring in and sealing the electrolytic solution, and the initial chemical conversion of the cell temperature was first maintained and carried out to  $40 \text{ degrees C}$  after that. Here, after charging cell temperature by the charging current of  $1/50\text{CmA}$  in the state where it maintained at  $40 \text{ degrees C}$  for 10 hours, it charged by the charging current of  $1/10\text{CmA}$  for 10 hours. And charge-and-discharge processing of 1 cycle eye was carried out after this initial chemical conversion by carrying out constant-current discharge of the cell concerned until a cell voltage is set to  $1.0\text{V}$  by the discharge current of  $1/5\text{CmA}$ . Next, in the charge-and-discharge processing after a two-cycle eye, constant-current charge was carried out by the charging current of  $1/10\text{CmA}$  for 15 hours, and constant-current discharge was carried out to  $1.0\text{V}$  by the discharge current of  $1/5\text{CmA}$ .

[0046] The charging efficiency under temperature environment ( $20 \text{ degrees C}$ ,  $50 \text{ degrees C}$ ,  $60 \text{ degrees C}$ , and  $70 \text{ degrees C}$ ) was investigated about each cell after above-mentioned charge-and-discharge cycle processing in the place by which the service capacity of each cell was stabilized. Here, charge and discharge were repeated on the same conditions as an above-mentioned two-cycle eye or subsequent ones until service capacity became fixed, keeping cell temperature at  $20 \text{ degrees C}$ ,  $50 \text{ degrees C}$ ,  $60 \text{ degrees C}$ , or  $70 \text{ degrees C}$ , respectively, and service capacity in that case was made into the charging efficiency. A result is shown in drawing 3. In addition, drawing 3 shows the service capacity (charging efficiency) at the time of carrying out constant-current discharge by the discharge current of  $0.2\text{CmA(s)}$  in the cell temperature of  $20 \text{ degrees C}$  as criteria (100%). Compared with the cell of the example 1 of comparison, as for the cell of examples 1-14, drawing 3 shows that a charging efficiency cannot fall easily, even when cell temperature is an elevated temperature. It turns out [ of a charging efficiency ] under  $60\text{-degree C}$  temperature

environment that especially the cell of examples 9, 10, and 11 is high.

[0047] About the cell of evaluation 2 example 11 and the example 1 of comparison, the temperature at the time of the initial chemical conversion in evaluation 1 was set as 20 degrees C, 40 degrees C, 60 degrees C, and 80 degrees C, respectively. And the charging efficiency at the time of setting cell temperature as 60 degrees C was investigated like the case of evaluation 1 about these cells. A result is shown in drawing 4. Drawing 4 shows that a charging efficiency increases it further when the temperature at the time of an initial chemical conversion is set as 40 degrees C or more, although it turns out that the charging efficiency is increasing remarkably compared with the cell of the example 1 of comparison in the cell of an example 11 even when the temperature at the time of an initial chemical conversion is 20 degrees C.

[0048] Except for the point using what mixed what is shown in Table 2 at a rate shown in this \*\* as an element compound (B), the positive electrode was manufactured like the case of examples 1-14 to the (Powder A) 100 weight section of the nickel hydroxide used in 15 to example 17 examples 1-14. And the same nickel hydrogen battery as the case of examples 1-14 was manufactured using this positive electrode.

[0049] About each cell of evaluation 3 examples 15-17, the initial chemical conversion was carried out at 40 degrees C by the same method as the case of evaluation 1, and the charging efficiency under 60-degree C temperature environment was investigated like the case of evaluation 1 after that. A result is shown in Table 2. In a positive electrode, Table 2 shows [ of a charging efficiency ] that the cell of each example is high compared with the case (refer to example of comparison 1: drawing 4) where such an element compound (B) is not included, when the element compound (B) is being mixed in the range of 0.5 - 20 weight section to the (Powder A) 100 weight section of nickel hydroxide.

[0050]

[Table 2]

表 2

実施例	元素化合物	混合量 (重量部)	充電効率 (%)
15	$Gd_2O_3$	0.5	65
		3.5	70
		5	71
		10	68
		20	69
		25	70
16	$Er_2O_3$	0.5	86
		3.5	87
		5	88
		10	87
		15	86
		20	86
17	$HfO_2$	0.5	67
		3.5	70
		5	70
		10	71
		20	71
		25	70

[0051] Moreover, what carried out 25 weight sections mixture of the element compound (B) is further set up about the



cell of the example 16 which carried out the initial chemical conversion at 40 degrees C, and the result which investigated the high-rate-discharge property under 20-degree C temperature environment is shown in drawing 5 . In addition, a high-rate-discharge property here carries out constant-current charge of the cell by the charging current of 1/10CmA for 15 hours, and is the result of investigating by carrying out constant-current discharge to 1.0V by the discharge current of CmA, 1CmA, and 3CmA(s) 1/2 after that. Drawing 5 shows that the high-rate-discharge property is falling, although a charging efficiency is high when, as for the cell of an example 16, the mixed rate of an element compound (B) exceeds 20 weight sections (refer to Table 2). In a positive electrode, formation of a conductive network becomes inadequate, and this is considered for the energy density of a cell to fall, when many element compounds (B) are mixed from 20 weight sections in a positive active material.

[0052] Cobalt hydroxide was covered to the nickel hydroxide particle which carried out solid-solution addition of example 18 (manufacture of a positive electrode) zinc and the cobalt. 2035 % of the weight of Lu(s) as the 95 % of the weight of the 1st component which consists of this nickel hydroxide particle group, and the 2nd component was mixed, and the positive active material was prepared.

[0053] Next, the obtained positive active material and 2% solution of a carboxymethyl cellulose were mixed, and the paste was prepared. And after surface density 450 g/m<sup>2</sup> and porosity applied this paste to the nickel metal porosity substrate which is about 95% uniformly and dried, the porous substrate was pressurized and cut in the electrode size for the cells of AA size. This obtained the positive electrode.

[0054] (Manufacture of a negative electrode) The hydrogen storing metal alloy which has AB5 type structure shown with composition of  $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$  was ground using the wet ball mill, and the hydrogen storing metal alloy powder whose mean particle diameter is 25 micrometers was manufactured. And the thickener (polytetrafluoroethylene) was added to this hydrogen storing metal alloy powder, and the paste was prepared. After applying this paste to the punching metal and drying, the punching metal was pressurized and cut in the electrode size for the cells of AA size, and the negative electrode was obtained.

[0055] (Manufacture of separator) Paper making of the polyolefine system assembled-die fiber whose diameter of average fiber is 10 micrometers was carried out by the wet paper-making method, and the amount of eyes obtained the nonwoven fabric of 50 - 60 g/m<sup>2</sup>. After carrying out division processing by the high-pressure stream method and turning minutely, by the heat calendering roll, it was stuck by pressure and the pressure of this nonwoven fabric was regulated, and thickness was set as 0.12-0.15mm, and permeability was set as the 10-20cc [ /cm ]<sup>2</sup>/second. Next, this nonwoven fabric was immersed into the vinyl monomer solution containing a photosensitizer, and ultraviolet rays were further irradiated to the nonwoven fabric concerned. This obtained the separator with which the carboxyl group was introduced. It was made into the amount of exchange of potassium ion, the amount of carboxyl groups, i.e., the ion-exchange ability, of this separator, and it was 0.2 - 0.5 milliequivalent /g.

[0056] (Manufacture of a nickel hydrogen battery) On both sides of above-mentioned separator, an above-mentioned positive electrode and an above-mentioned negative electrode were involved in, and this has been arranged in a cylindrical case. And the electrolytic solution which consists of potassium-hydroxide solution was poured in into the case, and capacity manufactured the cylinder-like alkaline battery (nickel hydrogen battery) of 1,500mAh(s).

[0057] Except for the point only using what performed corona discharge processing, the same nickel hydrogen battery as the case of an example 18 (capacity =1,500mAh) was manufactured to the nonwoven fabric before the carboxyl group introduction obtained in the manufacture process of the separator in an example 18 as example 19 separator.

[0058] The positive electrode was manufactured like the case of an example 18 only using the example of comparison 2 1st component (namely, \*\* which does not mix the 2nd component to the 1st component). And except for the point using this positive electrode, the same nickel hydrogen battery as the case of an example 18 (capacity =1,500mAh) was manufactured.

[0059] Constant-current discharge was carried out until the cell voltage was set to 1.0V by the discharge current of 0.2CmA, after it kept each nickel hydrogen battery of evaluation 4 examples 18 and 19 and the example 2 of comparison at 20 degrees C and it carried out constant-current charge by the charging current of 0.1CmA(s) in this state for 15 hours. After the capacity of each cell was stabilized (after the charge-and-discharge capacity of each cell carries out abbreviation coincidence), constant-current charge of each cell was carried out by the charging current of 0.1CmA (s) for 15 hours, and it was saved for one week within the 45-degree C thermostat. Among the retention period, day by day [ 1 ], it discharged until the cell voltage was set to 1.0V by the discharge current of 0.2CmA(s), keeping each cell at 20 degrees C; and day by day, remaining capacity was measured. It was based on the result and asked for change of the capacity retention of each cell in a retention period. A result is shown in drawing 6 . Even if the cell of an example 18 is after one-week preservation, compared with the cell of an example 19 and the example 2 of comparison, its capacity retention is high about 15%, and it turns out that it is hard to carry out self-discharge so that clearly from drawing 6 .

[0060] Moreover, in 70 degrees C, constant-current charge of the cell of examples 18 and 19 and each cell of the example 2 of comparison was carried out by the charging current of 0.1CmA(s) for 15 hours, and the elevated-

temperature charging efficiency was investigated as compared with the charge capacity at the time of charging the charge capacity at that time on these conditions in ordinary temperature (20 degrees C). A result is shown in drawing 7 . In addition, in drawing 7 , a 70-degree C charging efficiency makes a 20-degree C charging efficiency criteria (100%), and shows it at a rate over it. Moreover, 45 degrees C shows the capacity retention after one-week preservation to drawing 7 collectively. Since the separator of the above-mentioned feature is used for the cell of an example 18 in the positive electrode, including the 2nd component, drawing 7 shows excelling in capacity retention compared with an example 19, and excelling in both an elevated-temperature charging efficiency and capacity retention compared with the example 2 of comparison.

[0061]

[Effect of the Invention] It can realize the alkaline battery which shows a high charging efficiency, maintaining a high-rate-discharge property, even if the nickel electrode active material for alkaline batteries of this invention is the case where cell temperature is an elevated temperature, since the 1st component of a nickel hydroxide system and the 2nd component containing one sort of elements chosen from the specific element group are included.

[0062] Moreover, it shows a high charging efficiency, maintaining a high-rate-discharge property, even if the alkaline battery of this invention is the case where cell temperature is an elevated temperature, since the above-mentioned nickel electrode active material concerning this invention is used. When an above-mentioned thing is used as separator, especially this alkaline battery is excellent in capacity retention, and cannot carry out self-discharge easily.

[0063] Furthermore, since the initial chemical-conversion method of the alkaline battery concerning this invention includes the process which charges the alkaline battery of this invention in a predetermined cell temperature requirement, it can raise more the charging efficiency at the time of the elevated temperature of the alkaline battery concerned.

---

[Translation done.]